

# Heterocyclic thioethers as additives for lubricants

**Patent number:** DE19834951  
**Publication date:** 1999-02-11  
**Inventor:** DRATVA ALFRED (CH); HAENGGI PETER (CH); CAMENZIND HUGO (CH); EVANS SAMUEL (CH)  
**Applicant:** CIBA GEIGY AG (CH)  
**Classification:**  
- international: C07D285/125; C07D277/74; C10L1/14; C10L1/24; C10M135/36  
- european: C07D277/74, C07D285/08D, C10L1/24D2, C10L10/04, C10M135/36  
**Application number:** DE19981034951 19980803  
**Priority number(s):** CH19970001863 19970806

## Also published as:

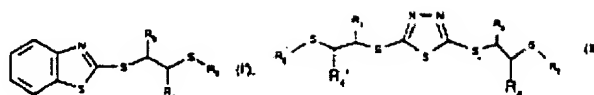
 US6150307 (A1)  
 GB2327944 (A)  
 FR2767828 (A1)  
 ES2154162 (A1)  
 BE1012345 (A5)

more >>

Abstract not available for DE19834951

Abstract of correspondent: **US6150307**

This invention relates to compounds which are suitable as ash-free antiwear additives and antioxidants, to lubricant compositions comprising said compounds as well as to their use. Compounds of formulae are particularly preferred. In the preferred compounds I', R2 is isooctyloxycarbonylmethyl, R3 is isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl and R4 is hydrogen; or R2 is tert-nonyl and R3 is tert-nonylthiomethyl and R4 is hydrogen; or R2 is isooctyloxycarbonylmethyl, R3 is hydrogen and R4 is isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl; or R2 is tert-nonyl, R3 is hydrogen and R4 is tert-nonylthiomethyl. In the preferred compounds II', R2 and R2' are isooctyloxycarbonylmethyl, R3 and R3' are isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl and R4 and R4' are hydrogen; or R2 and R2' are tert-nonyl, R3 and R3' are tert-nonylthiomethyl and R4 and R4' are hydrogen; or R2 and R2' are isooctyloxycarbonylmethyl, R3 and R3' are hydrogen and R4 and R4' are isooctyloxycarbonylmethylthio; or R2 and R2' are tert-nonyl, R3 and R3' are hydrogen and R4 and R4' are tert-nonylthiomethyl.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 34 951 A 1**

⑨ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 D 285/125**  
C 07 D 277/74  
C 10 L 1/14  
C 10 L 1/24  
C 10 M 135/36

⑲ Aktenzeichen: 198 34 951.3  
⑳ Anmeldetag: 3. 8. 98  
㉑ Offenlegungstag: 11. 2. 99

**DE 198 34 951 A 1**

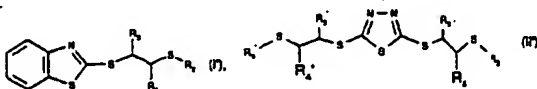
③① Unionspriorität:  
1863/97 06. 08. 97 CH  
⑦① Anmelder:  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH  
⑦④ Vertreter:  
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:  
Camenzind, Hugo, Bern, CH; Evans, Samuel, Marly,  
CH; Dratva, Alfred, Bottmingen, CH; Hänggi, Peter,  
Giffers, CH

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Heterocyclische Thioether als Additive für Schmiermittel

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Verbindungen, welche sich als aschefreie Verschleißschutzmittel und Antioxidantien eignen, Schmierstoffzusammensetzungen enthaltend diese Verbindungen sowie deren Verwendung. Verbindungen der Formeln



sind besonders bevorzugt.

In den bevorzugten Verbindungen I' bedeuten

R<sub>2</sub> Isooctyloxycarbonylmethyl, R<sub>3</sub> Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl und R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder  
R<sub>2</sub> tert.-Nonyl und R<sub>3</sub> tert.-Nonylthiomethyl und R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder

R<sub>2</sub> Isooctyloxycarbonylmethyl, R<sub>3</sub> Wasserstoff und R<sub>4</sub> Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl; oder  
R<sub>2</sub> tert.-Nonyl, R<sub>3</sub> Wasserstoff und R<sub>4</sub> tert.-Nonylthiomethyl.

In den bevorzugten Verbindungen II' bedeuten

R<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>' Isooctyloxycarbonylmethyl, R<sub>3</sub> und R<sub>3</sub>' Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl und R<sub>4</sub> und R<sub>4</sub>' Wasserstoff; oder

R<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>' tert.-Nonyl, R<sub>3</sub> und R<sub>3</sub>' tert.-Nonylthiomethyl und R<sub>4</sub> und R<sub>4</sub>' Wasserstoff; oder

R<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>' Isooctyloxycarbonylmethyl, R<sub>3</sub> und R<sub>3</sub>' Wasserstoff und R<sub>4</sub> und R<sub>4</sub>' Isooctyloxycarbonylmethylthio; oder

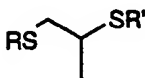
R<sub>2</sub> und R<sub>2</sub>' tert.-Nonyl, R<sub>3</sub> und R<sub>3</sub>' Wasserstoff und R<sub>4</sub> und R<sub>4</sub>' tert.-Nonylthiomethyl.

**DE 198 34 951 A 1**

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formeln I und II, welche sich als aschefreie Verschleißschutzmittel und Antioxidantien eignen, Schmierstoffzusammensetzungen enthaltend Verbindungen der Formeln I und II sowie deren Verwendung.

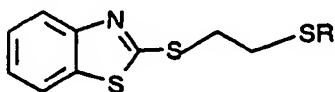
Beim Betrieb von Verbrennungsmotoren ist es erforderlich, metall- und damit aschearme, und im Hinblick auf Abgas-katalysator-Verträglichkeit auch phosphorarme Schmierstoffe zu verwenden. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, metallfreie und phosphorfreie Additiv- oder Additivkombinationen herzustellen, welche der Anti-oxidations- und Verschleißschutzwirkung der bisher verwendeten Zinkdialkyldithiophosphate nahekommen.

In der U.S. Patentschrift 3,591,475 ist die Herstellung von asymmetrischen Dithioethern der allgemeinen Formel



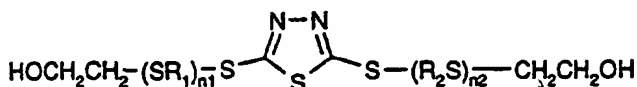
durch Addition eines Mercaptans R'SH an ein Allylsulfid (RS-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) beschrieben. Als definierte Einzelverbindung ist kein Dithioether mit einem heterocyclischen Rest beschrieben. Die Definitionen von R und R' umfassen zahlreiche Substituenten mit unterschiedlichen Strukturen. Benzthiazolyl ist nur im Sinne einer Aufzählung beispielhaft genannt. Die Anwendung der in der U.S. Patentschrift 3,591,475 beschriebenen Verbindungen ist ebenfalls unspezifisch offenbart. So ist dort deren Eignung als Agrochemikalien mit antiparasitären Eigenschaften erwähnt. Sie sollen sich außerdem als Stabilisatoren für Polyolefine und ferner als Additive für Schmiermittel eignen.

In Syntheses on the Basis of 2-Benzothiazolylvinyl Sulfide, Zhurnal Organicheskoi Khimii, Vol. 2, No. 10, pp. 1883-1891, October 1966, ist in der engl. Übersetzung auf S. 1847 die Herstellung von Benzthiazolyldithioethern der Formel



(R = Et, tert.-But., Phenyl, Et<sub>2</sub>OH, Acetyl)  
mit herbizider Wirkung beschrieben.

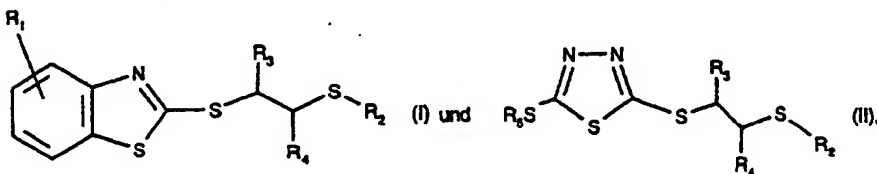
In der U.S. Patentschrift 5 258 258 sind Prozeß-Lösungen zur Entwicklung von lithographischen Druckplatten beschrieben, die Thiadiazolyl-dithioether der Formel



(n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> = 0-2; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen)  
enthalten.

In der U.S. Patentschrift 5 051 198 sind Reaktionsprodukte beschrieben, welche durch Umsetzung von Mercaptanen mit β-Thiodialkanolen erhältlich sind. Diese Reaktionsprodukte sind als Antioxidantien verwendbar.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der im folgenden beschriebenen Formeln I und II, die als verbesserte asche- und phosphorfreie Verschleißschutz-Additive geeignet sind und zusätzlich eine antioxidative Wirkung haben:



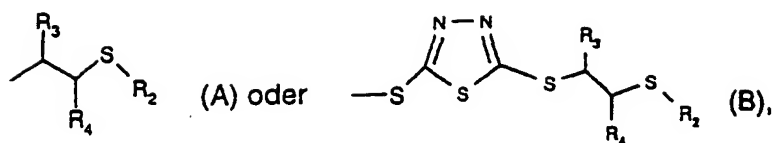
worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet;

R<sub>2</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl, Naphthyl und C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet, welcher durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Amino, Carboxy und Hydroxy substituiert und/oder durch ein oder mehrere bivalente Reste aus der Gruppe -O-, -NR<sub>6</sub>-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR<sub>6</sub>- und -NR<sub>6</sub>-C(=O)- unterbrochen sein kann;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten oder die Bedeutungen von R<sub>2</sub> haben, mit der Maßgabe, daß R<sub>2</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten;

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Gruppen der Teilformeln



bedeutet, worin  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die genannten Bedeutungen haben oder die Bedeutung von  $R_2$  hat; und  $R_6$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet.

Die Verbindungen der Formeln I und II sind als multifunktionale Verschleißschutz-Additive mit zusätzlicher antioxidativer Wirkung für Schmierstoffe, Getriebeöle, Hydraulik- und Metallbearbeitungsflüssigkeiten sowie für Fette besonders geeignet. Sie sind weitgehend asche- und phosphorfrei.

Die im Rahmen der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendeten Definitionen und Begriffe haben vorzugsweise die folgenden Bedeutungen:

Beispiele für  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl sind Methyl, Ethyl, *n*- oder Isopropyl oder *n*-, sek.- oder tert.-Butyl sowie geradkettiges oder verzweigtes Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl, z. B. Isooctyl oder tert.-Nonyl. Beispiele für  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl sind Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele für  $C_7$ - $C_{12}$ -Bicycloalkyl sind z. B. Bornyl oder Norbornyl. Beispiele für  $C_7$ - $C_{18}$ -Alkylphenyl sind durch Mono-, Di- oder Trimethyl substituiertes Phenyl. Beispiele für  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl sind z. B. Benzyl oder 2-Phenylethyl.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Verbindungen der Formeln I und II unter Einschluß sämtlicher Isomeriefälle, z. B. Bindungsisomere oder Stereoisomere, welche sich durch Präsenz eines Chiralitätszentrums ergeben. Diese Isomeriefälle umfassen optisch reine Enantiomere, Diastereomere sowie racemische Mischungen.

Bevorzugt sind Verbindungen der weiter vorn beschriebenen Formeln I und II, worin  $R_1$  Wasserstoff;  $R_2$  einen Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, Phenyl,  $C_7$ - $C_{18}$ -Alkylphenyl und  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl bedeutet, welcher durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Amino, Carboxy und Hydroxy substituiert und/oder durch ein oder mehrere bivalente Reste aus der Gruppe -O-, -NR<sub>6</sub>-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR<sub>6</sub>- und -NR<sub>6</sub>-C(=O)- unterbrochen sein kann;

$R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff bedeuten oder die Bedeutungen von  $R_2$  haben, mit der Maßgabe, daß  $R_2$   $C_4$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeutet, wenn  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff bedeuten;

$R_5$  die Bedeutungen von  $R_2$  hat oder Gruppen der Teilformeln (A) und (B) bedeutet, worin  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die genannten Bedeutungen haben; und  $R_6$  Wasserstoff oder Alkyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln I und II, worin

$R_1$  Wasserstoff;  $R_2$  einen Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl, Phenyl,  $C_7$ - $C_{18}$ -Alkylphenyl und  $C_7$ - $C_9$ -Phenylalkyl bedeutet, welcher durch ein oder mehrere bivalente Reste aus der Gruppe -O-, -C(=O)-O- und -O-C(=O)- unterbrochen sein kann;

$R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff bedeuten oder die Bedeutungen von  $R_2$  haben, mit der Maßgabe, daß  $R_2$   $C_4$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeutet, wenn  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff bedeuten;

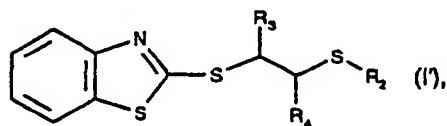
$R_5$  die Bedeutungen von  $R_2$  hat oder Gruppen der Teilformeln (A) und (B) bedeutet, worin  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die genannten Bedeutungen haben.

Ganz besonders bevorzugte Erfindungsgegenstände sind Verbindungen der Formeln I und II, worin  $R_1$  Wasserstoff;  $R_2$   $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeutet, welches durch einen bivalenten Rest aus der Gruppe -O-, -C(=O)-O- und -O-C(=O)- unterbrochen sein kann;

$R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff bedeuten oder die Bedeutungen von  $R_2$  haben, mit der Maßgabe, daß  $R_2$   $C_4$ - $C_{20}$ -Alkyl bedeutet, wenn  $R_3$  und  $R_4$  Wasserstoff bedeuten;

$R_5$  die Bedeutungen von  $R_2$  hat oder Gruppen der Teilformeln (A) und (B) bedeutet, worin  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  die genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel

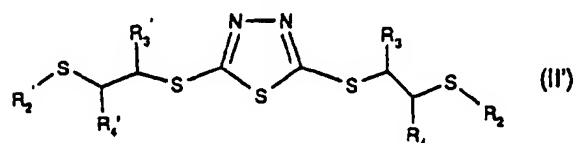


worin  $R_2$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonylmethyl,  $R_3$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonylmethylthiomethyl und  $R_4$  Wasserstoff; oder

$R_2$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl und  $R_3$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylthiomethyl und  $R_4$  Wasserstoff; oder

$R_2$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonylmethyl,  $R_3$  Wasserstoff und  $R_4$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonylmethylthiomethyl; oder

$R_2$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $R_3$  Wasserstoff und  $R_4$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylthiomethyl bedeuten, sowie Verbindungen der Formel:



worin  $R_2$  und  $R_2'$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonylmethyl,  $R_3$  und  $R_3'$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonylmethylthiomethyl und  $R_4$  und  $R_4'$  Wasserstoff; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $R_3$  und  $R_3'$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylthiomethyl und  $R_4$  und  $R_4'$  Wasserstoff; oder  
 $R_2$  und  $R_2'$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonylmethyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Wasserstoff und  $R_4$  und  $R_4'$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxy-carbonylmethylthio-  
methyl; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Wasserstoff und  $R_4$  und  $R_4'$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylthiomethyl bedeuten.

5 Vor allem sind Verbindungen der Formel I' bevorzugt,

worin  $R_2$  Isooctyloxycarbonylmethyl,  $R_3$  Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl und  $R_4$  Wasserstoff; oder

$R_2$  tert.-Nonyl,  $R_3$  tert.-Nonylthiomethyl und  $R_4$  Wasserstoff; oder

$R_2$  Isooctyloxycarbonylmethyl,  $R_3$  Wasserstoff und  $R_4$  Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl; oder

$R_2$  tert.-Nonyl,  $R_3$  Wasserstoff und  $R_4$  tert.-Nonylthiomethyl bedeuten, sowie Verbindungen der Formel II',

10 worin  $R_2$  und  $R_2'$  Isooctyloxycarbonylmethyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl und  $R_4$  und  $R_4'$  Wasserstoff; oder

$R_2$  und  $R_2'$  tert.-Nonyl,  $R_3$  und  $R_3'$  tert.-Nonylthiomethyl und  $R_4$  und  $R_4'$  Wasserstoff; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_5$ - $C_{10}$ -Isooctyloxycarbonylmethyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Wasserstoff und  $R_4$  und  $R_4'$  Isooctyloxycarbonylmethyl; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_5$ - $C_{10}$ -tert.-Nonyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Wasserstoff und  $R_4$  und  $R_4'$  tert.-Nonylthiomethyl bedeuten.

15 Die Erfindung betrifft außerdem Zusammensetzungen mit Schmierstoffen enthaltend eine Verbindung der Formeln I oder II oder Mischungen davon in Kombination mit einem Grundöl mit schmierender Viskosität oder Kraftstoffen.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen oder Schmierfetten, z. B. Motorenöl, Turbinenöl, Getriebeöl, oder Hydraulikflüssigkeit, Metallbearbeitungsflüssigkeiten oder flüssigen Kraftstoffen, z. B. Diesel- oder Ottokraftstoffen, gekennzeichnet durch Zugabe mindestens einer Verbindung  
20 der Formel I oder II zur Erzielung einer verschleißmindernden und/oder antioxidativen Wirkung. Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung von Verbindungen der Formeln I oder II als Additive in Schmierstoffen oder Schmierfetten, z. B. Motorenöl, Turbinenöl, Getriebeöl, Hydraulikflüssigkeit oder flüssigen Kraftstoffen.

Ein Grundöl mit schmierender Viskosität ist für die Herstellung von schmierenden Fetten oder Schmierstoffen, Metallbearbeitungs-, Getriebe- oder Hydraulikflüssigkeiten verwendbar.

25 Solche schmierenden Fette oder Schmierstoffe, Metallbearbeitungs-, Getriebe- und Hydraulikflüssigkeiten basieren beispielsweise auf mineralischen oder synthetischen Schmierstoffen oder Ölen oder Mischungen davon. Diese sind dem Fachmann geläufig und in der einschlägigen Fachliteratur, wie beispielsweise in Chemistry and Technology of Lubricants; Mortier, R.M. and Orszulik, S.T. (Editors); 1992 Blackie and Son Ltd. for GB, VCH-Publishers N. Y. for U.S., ISBN 0-216-92921-0, siehe Seiten 208 ff und 269 ff; in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition 1969, J. Wiley & Sons, New York, Vol. 13, Seite 533 ff. (Hydraulic Fluids); Performance Testing of Hydraulic  
30 Fluids; R. Tourret and E.P. Wright, Hyden & Son Ltd. GB, on behalf of The Institute of Petroleum London, ISBN 0 85501 317 6; Ullmann's Encyclopedia of Ind. Chem., Fifth Completely Revised Edition, Verlag Chemie, DE-Weinheim, VCH-Publishers for U.S., Vol. A 15, Seite 423 ff (lubricants), Vol. A 13, Seite 165 ff (hydraulic fluids) beschrieben.

35 Die Schmierstoffe sind insbesondere Öle und Fette, beispielsweise basierend auf einem Mineralöl. Bevorzugt sind Öle.

Eine weitere Gruppe von Schmierstoffen, die zur Anwendung gelangen können, sind pflanzliche oder tierische Öle, Fette, Talge und Wachse oder deren Gemische untereinander oder Gemische mit den erwähnten mineralischen oder synthetischen Ölen. Pflanzliche und tierische Öle, Fette, Talge und Wachse sind beispielsweise Palmkernöl, Palmöl, Olivenöl, Rüböl, Rapsöl, Leinöl, Erdnußöl, Sojabohnenöl, Baumwollöl, Sonnenblumenöl, Kürbiskernöl, Kokosnußöl, Maisöl, Rizinusöl, Baumnußöl und Mischungen davon, Fischöle, Talge von Schlachtieren wie Rindertalg, Klauenfett  
40 und Knochenöl sowie deren modifizierte, epoxidierte und sulfoxidierte Formen, beispielsweise epoxidiertes Sojabohnenöl.

Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis aliphatische oder aromatische Carboxylester, polymere Ester, Polyalkylenoxide, Phosphorsäureester, Poly- $\alpha$ -olefine oder Silicone, Diester einer zweiwertigen Säure mit einem einwertigen Alkohol, wie z. B. Dioctylsebacat oder Dinonyladipat, Triester von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z. B. Trimethylolpropantripelargonat, Trimethylolpropan-tricaprylat oder Gemische davon, Tetraester von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z. B. Pentaerythrit-tetracaprylat, oder komplexe Ester von einwertigen und zweiwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. komplexer Ester von Trimethylolpropan mit Capryl- und Sebacinsäure  
50 oder von einem Gemisch davon. Besonders geeignet sind neben Mineralölen z. B. Poly- $\alpha$ -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glycole, Polyglycole und Polyalkylenglycole, sowie deren Mischungen mit Wasser.

Metallbearbeitungsflüssigkeiten und Hydraulikflüssigkeiten können auf der Basis der gleichen Substanzen hergestellt werden wie weiter vorn für die Schmierstoffe beschrieben. Häufig handelt es sich dabei auch um Emulsionen solcher  
55 Substanzen in Wasser oder anderen Flüssigkeiten.

Erfindungsgemäße Schmierstoffzusammensetzungen finden z. B. Verwendung in Verbrennungsmotoren, z. B. in Kraftfahrzeugen, ausgerüstet z. B. mit Motoren des Otto-, Diesel-, Zweitakt-, Wankel- oder Orbitaltyps.

Die Verbindungen der Formel I oder II sind gut in Schmierstoffen, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten löslich und sind deshalb als Zusätze zu Schmierstoffen, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten besonders geeignet.  
60

Vorteilhafterweise enthalten die Zusammensetzungen 0,005 bis zu 10,0 Gew.-% der Verbindungen der Formel I oder II, bevorzugt 0,01-5,0%, insbesondere 0,01-0,9%.

Die Verbindungen der Formel I oder II können den Schmierstoffen auf an sich bekannte Weise beigemischt werden. Die Verbindungen sind beispielsweise in oleophilen Lösungsmitteln, wie Ölen, gut löslich. Man kann auch mit den Verbindungen der Formel I oder II oder Mischungen davon sowie gegebenenfalls weiteren Additiven ein Konzentrat oder ein sogenanntes Additivpaket herstellen, das man nach Maßgabe des Verbrauchs auf Einsatzkonzentrationen für den entsprechenden Schmierstoff verdünnt.

Die Schmierstoffe, Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten können zusätzlich weitere Additive enthalten, die

zugegeben werden, um ihre Grundeigenschaften noch weiter zu verbessern. Dazu gehören: weitere Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktermiedriger, Dispergiermittel, Detergentien, weitere Hochdruck-Zusätze, Antiverschleiß-Additive sowie Reibwert-Verminderer. Gegebenenfalls können diese Additive synergistisch miteinander oder zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen wirken. Solche Additive gibt man in den jeweils dafür üblichen Mengen im Bereich von je etwa 0,01 bis 10,0 Gew.-% zu. Sollte der Zusatz von phosphor- oder metallhaltigen Additiven weiterhin erforderlich sein, werden diese Additive vorzugsweise in geringen Mengen, z. B. von ca. 0,01 bis 0,5 Gew.-%, zugesetzt.

Es folgen Beispiele für weitere Zusatzstoffe:

#### Beispiele für phenolische Antioxidantien

- 1.1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(a-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, lineare oder in der Seitenkette verzweigte Nonylphenole wie z. B. 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.
- 1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
- 1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.
- 1.4. Tocopherole,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E).
- 1.5. Hydroxylierter Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.
- 1.6. Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(a-methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylen-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylen-bis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(a-methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(a,a-dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.
- 1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl-mercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.
- 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.
- 1.9. Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
- 1.10. Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
- 1.11. Benzylphosphonate, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Di-ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Di-octadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylesters.
- 1.12. Acylaninophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 1.13. Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.
- 1.14. Ester der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxy-

ethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.15. Ester der beta-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.17. Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethyldiamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethyldiamin, N,N-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C).

1.19. Aminische Antioxidantien, wie z. B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenyldiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenyldiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenyldiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenyldiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenyldiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenyldiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenyldiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenyldiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenyldiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenyldiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenyldiamin, Diphenylamin, N-Allyl-diphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxyphenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Diamino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyl-phenothiazinen, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethyldiamin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

Beispiele für weitere Antioxidantien:

Aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester der Thiodipropionsäure oder der Thiodiessigsäure, oder Salze der Dithiocarbamid- oder Dithiophosphorsäure, 2,2,12,12-Tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,11-trithiatridecan und 2,2,15,15-Tetramethyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetrathiahexadecan.

Beispiele für Metall-Desaktivatoren, z. B. für Kupfer, sind:

- a) Benzotriazole und deren Derivate, z. B. 2-Mercaptobenzotriazol, 2,5-Dimercaptobenzotriazol, 4- oder 5-Alkylbenzotriazole (z. B. Tolutriazol) und deren Derivate, 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, 5,5'-Methylenbis-benzotriazol; Mannich-Basen von Benzotriazol oder Tolutriazol wie 1-(Di(2-ethylhexyl)aminomethyl)-tolutriazol und 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-benzotriazol; Alkoxyalkylbenzotriazole wie 1-(Nonyloxymethyl)-benzotriazol, 1-(1-Butoxyethyl)-benzotriazol und 1-(1-Cyclohexyloxybutyl)-tolutriazol.
- b) 1,2,4-Triazole und deren Derivate, z. B. 3-Alkyl (oder Aryl)-1,2,4-Triazole, Mannich-Basen von 1,2,4-Triazolen wie 1-[Di(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,2,4-triazol; Alkoxyalkyl-1,2,4-triazole wie 1-(1-Butoxyethyl)-1,2,4-triazol; acylierte 3-Amino-1,2,4-triazole.
- c) Imidazolderivate, z. B. 4,4'-Methylenbis(2-undecyl-5-methylimidazol, Bis[(N-methyl)imidazol-2-yl]carbinol-octylether.
- d) Schwefelhaltige heterocyclische Verbindungen, z. B. 2-Mercaptobenzothiazol, 2,5-Di-mercapto-1,3,4-thiadiazol, 2,5-Dimercaptobenzothiadiazol und deren Derivate; 3,5-Bis[di-(2-ethylhexyl)aminomethyl]-1,3,4-thiadiazolin-2-on.
- e) Aminoverbindungen, z. B. Salicyliden-propyldiamin, Salicylaminoguanidin und deren Salze.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze, Aminsäuren und Anhydride, z. B. Alkyl- und Alkenyl-bernsteinsäuren und deren Partialester mit Alkoholen, Diolen oder Hydroxycarbonsäuren, Partialamide von Alkyl- und Alkenyl-bernsteinsäuren, 4-Nonylphenoxyessigsäure, Alkoxy- und Alkoxyethoxycarbonsäuren wie Dodecyloxyessigsäure, Dodecyloxy(ethoxy)-essigsäure und deren Aminsäuren, ferner N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydride, z. B. Dodecenybernsteinsäure-anhydrid, 2-(2-Carboxyethyl)-1-dodecyl-3-methylglycerin und dessen Salze, insbesondere Na- und Triethanolaminsalze.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z. B.:
  - i. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z. B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate, ferner 1-[N,N-bis-(2-hydroxyethyl)amino]-3-(4-nonylphenoxy)propan-2-ol.

- ii. Heterocyclische Verbindungen, z. B.: Substituierte Imidazoline und Oxazoline, 2-Heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazolin.
- c) Phosphorhaltige Verbindungen, z. B.: Aminsälsalze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphorsäurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate.
- d) Schwefelhaltige Verbindungen, z. B.: Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate, Alkylthio-substituierte aliphatische Carbonsäuren, Ester von aliphatischen 2-Sulfocarbonsäuren und deren Salze.
- e) Glycerinderivate, z. B.: Glycerin-monooleat, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2-hydroxyethyl)-glycerin, 1-(Alkylphenoxy)-3-(2,3-dihydroxypropyl)glycerin, 2-Carboxyalkyl-1,3-dialkylglycerin.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind: Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymer, Polyvinylpyrrolidone, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyether.

Beispiele für Stockpunktniedriger sind: Poly(meth)acrylate, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Alkylpolystyrole, Fumaratcopolymer, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiertmittel/Tenside sind: Polybutenylbernsteinsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Hochdruck- und Verschleißschutz-Additive sind:

Schwefel- und/oder Phosphor- und/oder halogenhaltige Verbindungen wie z. B. chlorierte Paraffine, sulfurierte Olefine oder pflanzliche Öle (Soja-, Rapsöl), Alkyl- oder Aryl-di- oder -trisulfide, Zinkdialkyldithiophosphate, wie z. B. Zinkbis-(2-ethyl-hexyl)-dithiophosphat, Zinkdithiocarbamate wie z. B. Zinkdiamyldithiocarbamat, Molybdänphosphordithioate, Molybdän Dithiocarbamate, Triarylphosphate wie Tritolylphosphat, Tricresylphosphat, Phenylphosphatisopropylester, Aminsälsalze von Mono- oder Dialkylphosphorsäuren wie die Aminsälsalze von Mono/Di-hexylphosphat, Aminsälsalze von Alkylphosphonsäuren wie das Aminsälsalz der Methylphosphonsäure, Triarylphosphite wie z. B. Tris-[nonylphenyl]-phosphit, Dialkylphosphite, wie z. B. Dioctylphosphit, Triarylmonothiophosphate wie z. B. Triphenylthionophosphat oder Tris-[isononylphenyl]thionophosphat oder tert-butyliertes Triphenylthionophosphat, substituierte Trialkylmono- oder -dithiophosphate wie [(Diisopropoxyphosphinothioyl)thio]propionat oder Butylen-1,4-bis[(diisobutoxyphosphinothioyl)propionat], Trithiophosphate wie Trithiophosphorsäure S,S-tris(isooctyl-2-acetate), Aminsälsalze des 3-Hydroxy-1,3-thiaphosphetanc-3-oxids, Benzotriazole oder deren Derivate wie bis(2-Ethylhexyl)aminomethyl-toltriazole, Dithiocarbamate wie Methylen-bis-dibutyldithiocarbamat, Derivate des 2-Mercaptobenzothiazols wie 1-[N,N-bis(2-ethylhexyl)aminomethyl]-2-mercapto-1H-1,3-benzothiazol, Derivate des 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazols wie 2,5-bis(tert.nonyldithio)-1,3,4-thiadiazol.

Beispiele für Reibwertverminderer sind z. B. Öl aus Schmalz, Ölsäure, Talg, Rapsöl, geschwefelte Fette, Amine. Weitere Beispiele sind in EP 565487 genannt.

Beispiele für besondere Additive zur Anwendung in Wasser/Öl-Metallbearbeitungs- und Hydraulikflüssigkeiten sind: Emulgatoren: Petroleumsulfonate, Amine wie polyoxyethylierte Fettamine, nichtionische oberflächenaktive Substanzen; Puffer: Alkanolamine; Biocide: Triazine, Thiazolinone, Tris-Nitromethan, Morpholin, Natriumpyridenethol; Verarbeitungsgeschwindigkeitsverbesserer: Calcium- und Bariumsulfonate.

Beispiele für Treibstoffadditive:

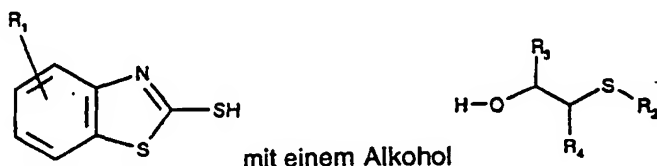
Diese sind in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, 1994, beschrieben. Hier handelt es sich im wesentlichen um Benzin- und Dieseladditive.

Benzin: Antioxidantien, aminisch, besonders para-Phenylendiamine oder phenolisch, z. B. 2,6-Di-tert.-butylphenol (wie weiter vorn beschrieben), Metalldesaktivatoren, besonders N,N'-Disalicyliden-1,2-propan, Benzotriazol, EDTA; Rostinhibitoren, beispielsweise Carbonsäuren, Sulfonate, Amine oder Aminsälsalze; Dispergatoren, z. B. Ester, Amine mit hohem Molekulargewicht, Mannich-Basen, Succinimide, borierte Succinimide; Detergentien, beispielsweise Fettsäureamide, nicht-polymere Amine, Polybutensuccinimide, Polyetheramine, niedermolekulare Amine, Sulfonate, Salicylsäurederivate; Demulgatoren, z. B. langkettige Alkohole oder Phenole mit Polyethylen oder -butylengruppen; Antiklopffmittel, z. B. Manganmethylcyclopentadienyltricarbonyl, Sauerstoffverbindungen, z. B. Ester von Pflanzenölen, Ether, Alkohole zur Verbesserung des Brennverhaltens.

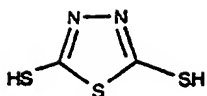
Dieseldieselkraftstoff: Zündverbesserer (Cetanverbesserer), z. B. Alkylnitrate, Ethernitrate, Alkyldiglycolnitrate, organische Peroxide; Stabilisatoren, insbesondere für Crackdiesel: Amine und andere N-haltige Verbindungen, die als Radikalfänger wirken; Rostschutzmittel wie weiter vorn beschrieben; Detergentien wie weiter vorn beschrieben; Sauerstoffverbindungen wie weiter vorn beschrieben; Kaltflußverbesserer: Das sind z. B. Stockpunktniedriger wie weiter vorn beschrieben; Trübpunktniedriger oder sog. Operability Additives (OA), das sind polymere Mehrkomponentensysteme, welche u. a. das Filterdurchflußverhalten verbessern.

#### Herstellungsverfahren

Die Verbindungen der Formeln I und II sind in an sich bekannter Weise erhältlich, z. B. durch Umsetzung eines 2-Mercaptobenzothiazols der Formel



oder einem reaktionsfähigen funktionellen Derivat davon, bzw. eines 2,5-Dimercaptothiadiazols der Formel

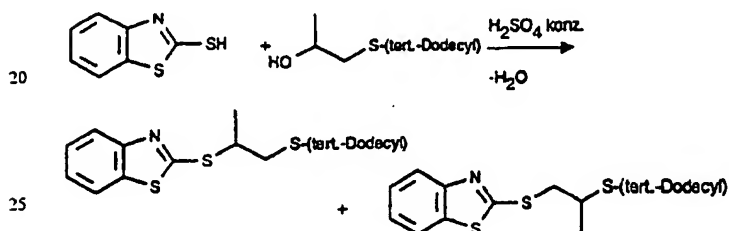


mit dem Alkohol der obigen Formel bzw. mit einem Alkohol R<sub>5</sub>-OH oder einem reaktionsfähigen, funktionellen Derivat davon unter Abspaltung von Wasser, vorzugsweise unter sauren Bedingungen.

## Beispiele

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher. Angaben in Teilen oder Prozent sind, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht bezogen.

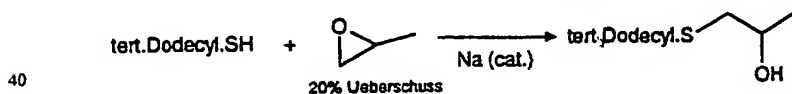
## Beispiel 1



a) Zu einer Suspension von 105,6 g (0,6 mol) 2-Mercaptobenzothiazol in 800 ml Toluol werden 156,3 g (0,6 mol) Produkt aus Beispiel 1 b) und 1 ml konz. Schwefelsäure zugegeben. Man erhitzt am Wasserabscheider 1 Std. lang unter Rückfluß. Das gelbe Öl wird in 500 ml Hexan gelöst und mit 50 ml 2N Natriumhydroxid-Lösung und Wasser neutral gewaschen (pH 7). Man dampft die organische Phase ein und trocknet das Produkt bei reduziertem Druck (110°C/ca. 0,02 mbar). Man erhält 235 g eines klaren, hellgelben mittelviskosen Öls (96% d.Th.).

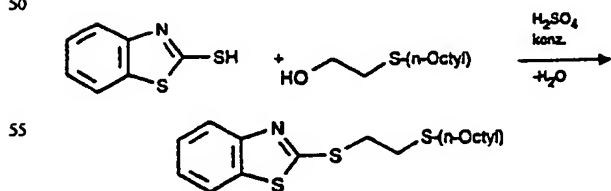
$n_D^{20}$ : 1,5781; Elementaranalyse: 64,16% C (berechnet 64,50); 8,62% H (berechnet 8,61); 4,16% N (berechnet 3,42); ca. 24% S (berechnet 23,48; problematische S-Bestimmung).

b) Das Ausgangsmaterial wird folgendermaßen hergestellt:



1 g Natrium (~50 mmol) werden in 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid vorgelegt. Innerhalb ca. 1 Std. läßt man bei 25–30°C 426 g (2 Mol) tert-Dodecylmercaptan zutropfen (exothermer Reaktionsablauf). Bei 55–60°C läßt man 1 Std. lang ausreagieren und deaktiviert das Natrium mit ca. 1 ml Essigsäure. Das klare, hellgelbe Rohprodukt wird bei reduziertem Druck (106–110°C/ca. 0,02 mbar) fraktioniert destilliert. Man erhält 509 g klares, farbloses, mittelviskoses Öl (98% d.Th.);  $n_D^{20}$ : 1,4801.

## Beispiel 2

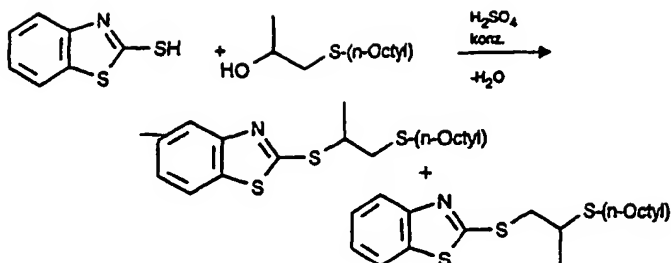


Analog Beispiel 1a) werden 16,73 g (0,1 mol) 2-Mercaptobenzothiazol mit 19,03 g (0,1 mol) 2-(Octylthio)-ethanol [3547-33-9, Phillips Petroleum, U.S. Patentschrift 2,863,799] umgesetzt. Man erhält 33 g klares, orangefarbenes Öl (97% d.Th.).

Elementaranalyse: 60,67% C (berechnet 60,13); 7,40% H (berechnet 7,42); 3,93% N (berechnet 4,12), ca. 27% S (berechnet 28,32; problematische S-Bestimmung).

# DE 198 34 951 A 1

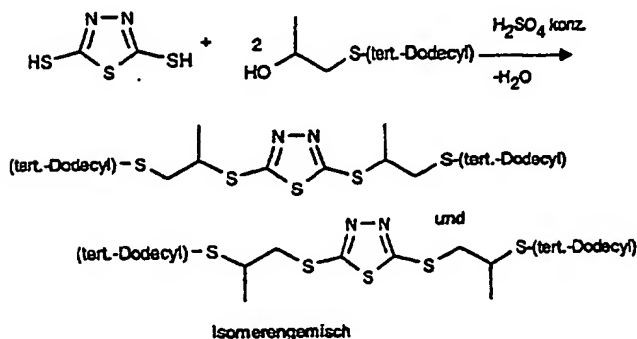
## Beispiel 3



Analog Beispiel 1a) und Beispiel 2 werden 16,73 g (0,1 mol) 2-Mercaptobenzothiazol mit 20,43 g (0,1 mol) 1-Octyl-2-propanol (18915-86-1, Phillips Petroleum, U.S. Patentschrift 2,863,799) umgesetzt. Man erhält 32,9 g orange-braunes Öl (93% d.Th.).

Elementaranalyse: 61,29% C (berechnet 61,14); 7,74% H (berechnet 7,70); 4,15% N (berechnet 3,96); ca. 27% S (berechnet 27,20; problematische S-Bestimmung).

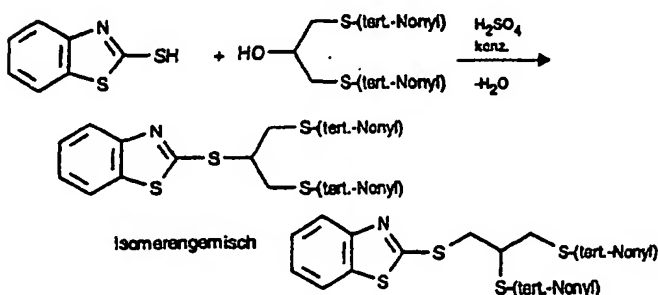
## Beispiel 4



Analog Beispiel 1a) und Beispiel 2 und 3 werden 60,7 g (0,4 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol mit 208,4 g (0,8 mol) Produkt aus Beispiel 1b) umgesetzt. Man erhält 221 g klares, hellgelbes, mittelviskoses Öl (87% d.Th.).

$n_D^{20}$ : 1,5488; Elementaranalyse: 60,35% C (berechnet 60,51); 9,81% H (berechnet 9,84); 4,44% N (berechnet 4,41); ca. 25% S (berechnet 25,24; problematische S-Bestimmung).

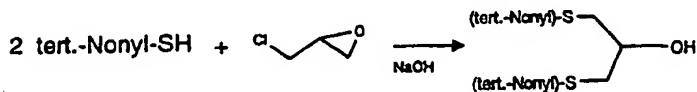
## Beispiel 5



a) Analog Beispiel 1a) und Beispiel 2-4 werden 88 g (0,5 mol) 2-Mercaptobenzothiazol mit 188,5 g (0,5 mol) Produkt aus Beispiel 5h) umgesetzt. Man erhält 259,7 g klares, gelbes, mittelviskoses Öl (99% d.Th.).

$n_D^{20}$ : 1,5699; Elementaranalyse: 64,04% C (berechnet 63,95); 9,16% H (berechnet 9,01); 2,70% N (berechnet 2,66); ca. 24,50% S (berechnet 24,38; problematische S-Bestimmung).

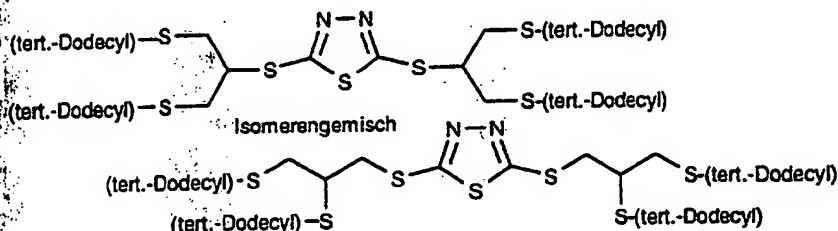
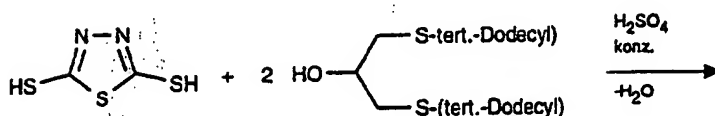
b) Das Ausgangsmaterial wird folgendermaßen hergestellt:



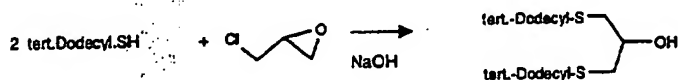


# DE 198 34 951 A 1

## Beispiel 8

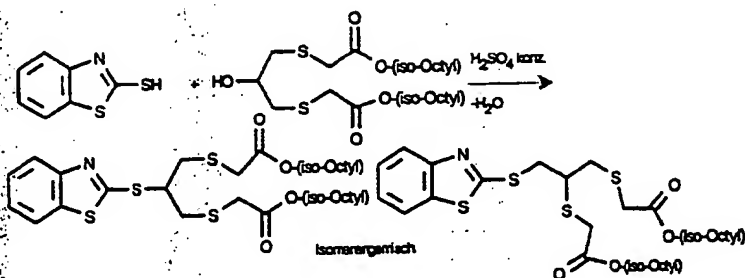


- a) Analog Beispiel 1a), 2-4, 5a), 6 und 7 werden 38 g (0,25 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol mit 230,45 g (0,5 mol) des Produktes aus Beispiel 8b) umgesetzt. Man erhält 244 g klares, hellgelbes, mittelviskoses Öl (94% d.Th.).  $n_D^{20}$ : 1,5396; Elementaranalyse: 64,04% C (berechnet 64,93); 10,63% H (berechnet 10,70); 2,93% N (berechnet 2,70); ca. 22% S (berechnet 21,66; problematische S-Bestimmung).
- b) Das Ausgangsmaterial wird folgendermaßen hergestellt:

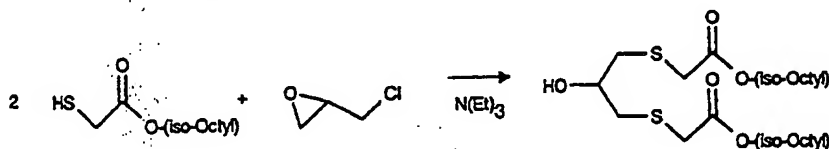


Analog Beispiel 8b) werden 426 g (2 mol) tert.Dodecylmercaptan mit 93,5 g (1 mol) Epichlorhydrin und 80 g (2 mol) Natriumhydroxid umgesetzt. Man erhält 460 g klares, farbloses, mittelviskoses Öl (99% d.Th.).  $n_D^{20}$ : 1,4956.

## Beispiel 9



- a) Analog Beispiel 1a), 2-4, 5a), 6, 7 und 8a) werden 8,8 g (0,05 mol) 2-Mercaptobenzothiazol mit 23,2 g (0,05 mol) Produkt aus Beispiel 9b) umgesetzt. 26 g Rohprodukt werden säulenchromatographisch über 200 g Silicagel (Toluol-Ethylacetat) gereinigt. Man erhält 10,7 g klares, hellgelbes, mittelviskoses Öl.  $n_D^{20}$ : 1,5534. Elementaranalyse: 58,48% C (berechnet 58,69); 7,82% H (berechnet 7,72); 2,44% N (berechnet 2,28); ca. 21% S (berechnet 20,89; problematische S-Bestimmung).
- b) Herstellung des Ausgangsmaterials:



Zu 40,8 g (0,2 mol) 2-Mercapto-essigsäure-iso-octylester [Thioglycolsäureester von verzweigt-kettigen Octanolen (IOMA)] und 21,2 g (0,211 mol) Triethylamin in 100 ml Toluol werden innerhalb 30 min. 9,4 g (0,1 mol) Epichlorhydrin zugegeben. Dann wird bei 60-110°C 12 Std. gerührt. Das eingedampfte Produkt wird in 100 ml Ethylacetat gelöst, mit 100 ml Wasser (+etwas 2N HCl) gewaschen und wieder eingedampft. Etwas (ca. 11 g) nicht umgesetztes Edukt (IOMA) wird bei reduziertem Druck abdestilliert (75-85°C/ca. 0,03 mbar). Als Hauptprodukt verbleiben 34,3 g klares, farbloses, mittelviskoses Öl (74% d.Th.).

# DE 198 34 951 A 1

Elementaranalyse: 57,22% C (berechnet 59,45); 9,31% H (berechnet 9,54); ca. 13% S (berechnet 13,80, problematische S-Bestimmung).

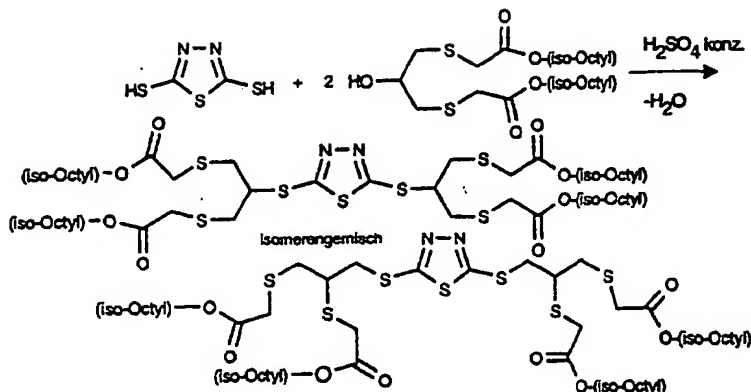
## Beispiel 10

5

10

15

20



25

Analog Beispiel 1a), 2-4, 5a), 6, 7,8a) und 9a) werden 7,6 g (0,05 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol mit 46,5 g (0,1 mol) des Produktes aus Beispiel 9b) umgesetzt. 48 g Rohprodukt werden säulenchromatographisch über 300 g Silicagel (Toluol-Ethylacetat) gereinigt. Man erhält 22 g klares, gelbes, mittelviskoses Öl.  
 $n_D^{20}$ : 1,5224; Elementaranalyse: 55,88 C (berechnet 55,24); 8,70% H (berechnet 8,31); 2,32% N (berechnet 2,68); ca. 20% S (berechnet 21,55; problematische S-Bestimmung).

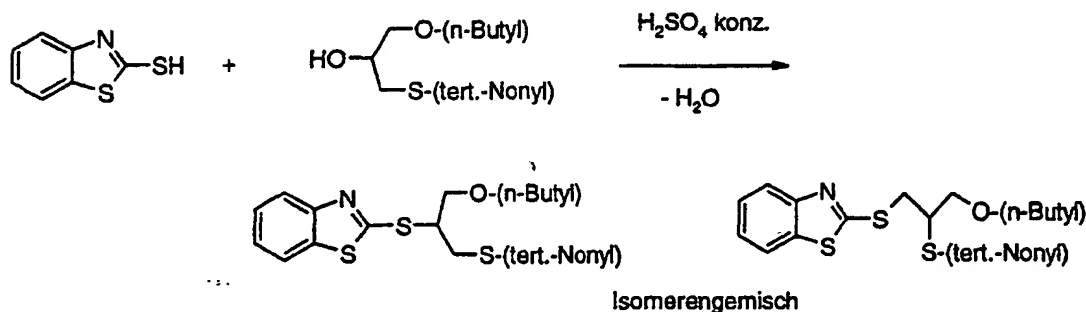
30

## Beispiel 11

35

40

45

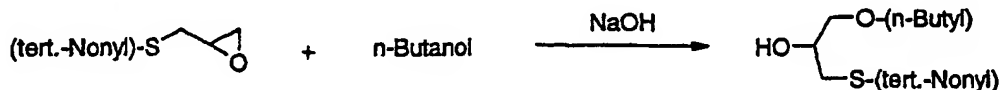


50

a) Analog Beispiel 1a) werden 123 g (0,7 mol) 2-Mercaptobenzothiazol mit 203 g (0,7 mol) des Produktes aus Beispiel 11b) umgesetzt. Man erhält 299 g gelbes, mittelviskoses Öl (97% d.Th.).  
 $n_D^{20}$ : 1,5682; Elementaranalyse: 62,90% C (berechnet 62,82); 8,57% H (berechnet 8,48); 3,33% N (berechnet 3,19); 21,97% S (berechnet 21,87).

b) Das Ausgangsmaterial wird wie folgt hergestellt:

55



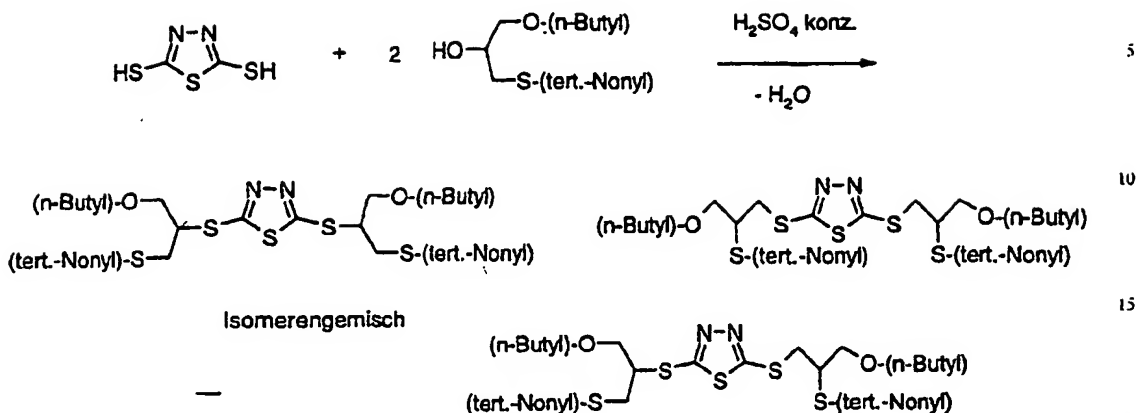
60

Zu einer Lösung von 40 g (1 mol) Natriumhydroxid in 3 l n-Butanol werden bei 60–65°C innert 15 Min. 433 g (2 mol) tert.-Nonyl-glycidylthioether [zur Herstellung siehe U.S. Patentschrift 4,931,576] zugetropft. Dann wird noch 4 Std. bei ca. 60°C weitergerührt und das überschüssige n-Butanol abdestilliert. Nach Zugabe von 300 ml Siedegrenzbenzin (Sdp. 60–90°C) wird mit verdünnter Salzsäure neutral gewaschen. Durch Eindampfen der organischen Phase und Trocknen des Produktes bei reduziertem Druck (120°C/0,05 mbar) erhält man 564 g klares, gelbes, mittelviskoses Öl (97% d. Th.).

65

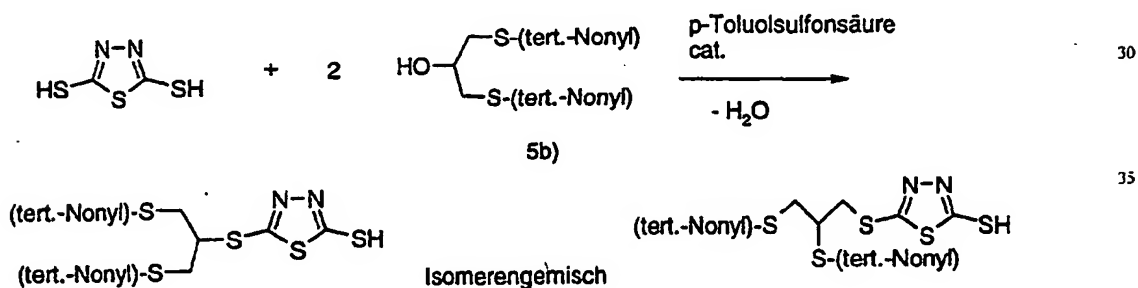
$n_D^{20}$ : 1,4756; Elementaranalyse: 66,15% C (berechnet 66,15); 11,76% H (berechnet 11,80); 11,30% S (berechnet 11,04).

### Beispiel 12



Analog Beispiel 1a) werden 60 g (0,4 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol mit 232 g (0,8 mol) des Produktes aus Beispiel 11b) umgesetzt. Man erhält 265 g klares, gelbes, mittelviskoses Öl (95% d.Th.).  
 $n_D^{20}$ : 1,5364; Elementaranalyse: 58,48% C (berechnet 58,75); 9,75% H (berechnet 9,57); 4,12% N (berechnet 4,03); 23,23% S (berechnet 23,06).

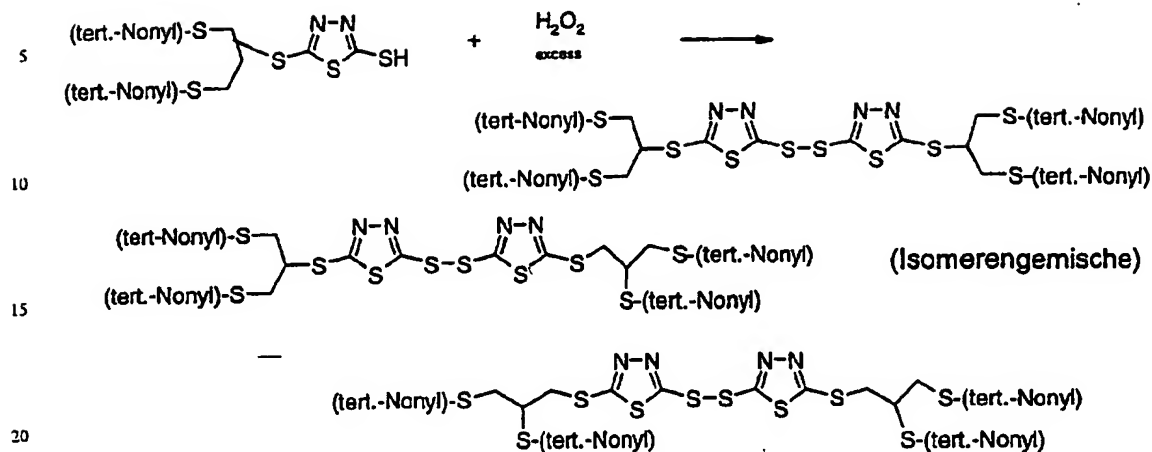
### Beispiel 13



Zu einer Lösung von 188 g (0,5 mol) des Produktes aus Beispiel 5b) in 600 ml Toluol werden 75 g (0,5 mol) 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol und 4,8 g (5 Mol%) p-Toluolsulfonsäure zugegeben. Man erhitzt am Wasserabscheider 1 Std. unter Rückfluß. Dann wird das Toluol abdestilliert. Das Rohprodukt wird in 300 ml Siedegrenzbenzin (Sdp. 60-90°C) gelöst, neutral gewaschen, eingedampft und bei reduziertem Druck (110°C/0,05 mbar, 30 min.) getrocknet. Man erhält 244 g klares, gelbes, viskoses, schwach unangenehm riechendes Öl (96% d.Th.).  
n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5834; Elementaranalyse: 54,33% C (berechnet 54,28); 8,73% H (berechnet 8,71); 5,66% N (berechnet 5,50); 32,32% S (berechnet 31,50).

# DE 198 34 951 A 1

## Beispiel 14



Zu einer Lösung von 254 g (0,5 mol) Produkt aus Beispiel 13 in 250 ml Aceton wird bei ca. 30°C innert 30 min. eine Lösung von 104 g Wasserstoffperoxid 15% (0,5 mol) zugetropft. Bei 50°C wird eine Stunde nachgerührt. Dann wird bei Raumtemperatur solange mit Natriumhydrogensulfidlösung (39%-ig) versetzt, bis kein Peroxid mehr nachweisbar ist. Dann wird das Aceton abdestilliert, das Rohprodukt in 300 ml Siedegrenzbenzin (Sdp. 60–90°C) gelöst, mit Wasser gewaschen, eingedampft und bei reduziertem Druck (100°C/0,04 mbar, 30 min.) getrocknet. Man erhält 234 g klares, viskoses, gelbes Öl (92% d.Th.).

25

n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,5810; Elementaranalyse: 54,16% C (berechnet 54,39); 8,49% H (berechnet 8,53); 5,45% N (berechnet 5,52); 31,51% S (berechnet 31,56).

30

## Beispiel 15

Test auf Verschleißschutz: Zur Prüfung auf die Eignung als Verschleißschutzadditiv wird die ASTM-Standardmethode D-2783-81 unter Verwendung des Shell-Vierkugel-Apparates herangezogen. Als Basisöl wird Stock 305 der Fa. Mobil verwendet, dem die in Tabelle 1 angegebene Menge an Verbindung gemäß dem jeweils genannten Beispiel zugegeben wird. Ermittelt werden der mittlere Verschleiß-Narben-Durchmesser WSD (Wear-Scar-Diameter, in mm) bei einer Last von 40 kg und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1440 Upm nach 1 Std. Betrieb bei 100°C. Die gemessenen Resultate sind in der Tabelle aufgeführt.

35

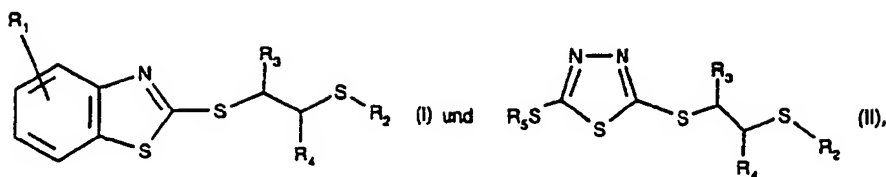
40

Tabelle

Verbindung aus Beispiel	Zusatzmenge [Gew.%]	WSD [mm]
45 Basisöl	-	2,32
1	1,0	0,78
4	1,0	0,78
50 5	1,0	0,71
6	1,0	0,83
8	1,0	0,77
55 9	1,0	0,78
11	1,0	0,78

## Patentansprüche

### 1. Verbindungen der Formeln



worin

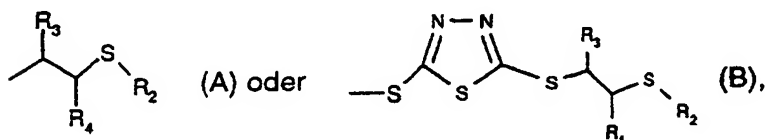
R<sub>1</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet;

R<sub>2</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl, Naphthyl und C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet, welcher durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Amino, Carboxy und Hydroxy substituiert und/oder durch ein oder mehrere bivalente Reste aus der Gruppe

-O-, -NR<sub>6</sub>-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR<sub>6</sub>- und -NR<sub>6</sub>-C(=O)- unterbrochen sein kann;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten oder die Bedeutungen von R<sub>2</sub> haben, mit der Maßgabe, daß R<sub>2</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten;

R<sub>5</sub> Wasserstoff oder Gruppen der Teilformeln



bedeutet, worin R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die genannten Bedeutungen haben oder die Bedeutung von R<sub>2</sub> hat; und R<sub>6</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

2. Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1, worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff;

R<sub>2</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl und C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet, welcher durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Amino, Carboxy und Hydroxy substituiert und/oder durch ein oder mehrere bivalente Reste aus der Gruppe -O-, -NR<sub>6</sub>-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR<sub>6</sub>- und -NR<sub>6</sub>-C(=O)- unterbrochen sein kann;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten oder die Bedeutungen von R<sub>2</sub> haben,

mit der Maßgabe, daß R<sub>2</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten;

R<sub>5</sub> die Bedeutungen von R<sub>2</sub> hat oder Gruppen der Teilformeln (A) und (B) bedeutet, worin R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die genannten Bedeutungen haben;

und R<sub>6</sub> Wasserstoff oder Alkyl bedeutet.

3. Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1, worin

R<sub>1</sub> Wasserstoff;

R<sub>2</sub> einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl und C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet, welcher durch ein oder mehrere bivalente Reste aus der Gruppe -O-, -C(=O)-O- und -O-C(=O)- unterbrochen sein kann;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten oder die Bedeutungen von R<sub>2</sub> haben,

mit der Maßgabe, daß R<sub>2</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten;

R<sub>5</sub> die Bedeutungen von R<sub>2</sub> hat oder Gruppen der Teilformeln (A) und (B) bedeutet, worin

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die genannten Bedeutungen haben.

4. Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1, worin R<sub>1</sub> Wasserstoff;

R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet,

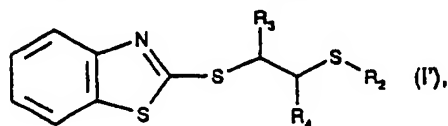
welches durch einen bivalenten Rest aus der Gruppe -O-, -C(=O)-O- und -O-C(=O)- unterbrochen sein kann;

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten oder die Bedeutungen von R<sub>2</sub> haben,

mit der Maßgabe, daß R<sub>2</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet, wenn R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> Wasserstoff bedeuten;

R<sub>5</sub> die Bedeutungen von R<sub>2</sub> hat oder Gruppen der Teilformeln (A) und (B) bedeutet, worin R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die genannten Bedeutungen haben.

5. Verbindungen der Formel I' gemäß Anspruch 1:



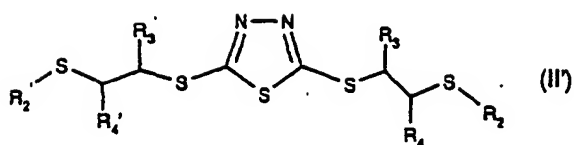
worin R<sub>2</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy-carbonylmethyl, R<sub>3</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy-carbonylmethylthiomethyl und R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder

R<sub>2</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl und R<sub>3</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylthiomethyl und R<sub>4</sub> Wasserstoff; oder

R<sub>2</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy-carbonylmethyl, R<sub>3</sub> Wasserstoff und R<sub>4</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy-carbonylmethylthiomethyl; oder

R<sub>2</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, R<sub>3</sub> Wasserstoff und R<sub>4</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylthiomethyl bedeuten.

6. Verbindungen der Formel II' gemäß Anspruch 1:



worin  $R_2$  und  $R_2'$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxycarbonylmethyl,  $R_3$  und  $R_3'$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxycarbonylmethylthiomethyl und  $R_4$  und  $R_4'$  Wasserstoff; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $R_3$  und  $R_3'$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylthiomethyl und  $R_4$  und  $R_4'$  Wasserstoff; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxycarbonylmethyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Wasserstoff und  $R_4$  und  $R_4'$   $C_4$ - $C_{18}$ -Alkoxycarbonylmethylthiomethyl; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Wasserstoff und  $R_4$  und  $R_4'$   $C_5$ - $C_{12}$ -Alkylthiomethyl bedeuten.

7. Verbindungen der Formel I' gemäß Anspruch 5,

worin  $R_2$  Isooctyloxycarbonylmethyl,  $R_3$  Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl und  $R_4$  Wasserstoff; oder

$R_2$  tert.-Nonyl,  $R_3$  tert.-Nonylthiomethyl und  $R_4$  Wasserstoff; oder

$R_2$  Isooctyloxycarbonylmethyl,  $R_3$  Wasserstoff und  $R_4$  Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl; oder

$R_2$  tert.-Nonyl,  $R_3$  Wasserstoff und  $R_4$  tert.-Nonylthiomethyl bedeuten.

8. Verbindungen der Formel II' gemäß Anspruch 6,

worin  $R_2$  und  $R_2'$  Isooctyloxycarbonylmethyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Isooctyloxycarbonylmethylthiomethyl und  $R_4$  und  $R_4'$  Wasserstoff; oder

$R_2$  und  $R_2'$  tert.-Nonyl,  $R_3$  und  $R_3'$  tert.-Nonylthiomethyl und  $R_4$  und  $R_4'$  Wasserstoff; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_5$ - $C_{10}$ -Isooctyloxycarbonylmethyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Wasserstoff und  $R_4$  und  $R_4'$  Isooctyloxycarbonylmethylthio; oder

$R_2$  und  $R_2'$   $C_5$ - $C_{10}$ -tert.-Nonyl,  $R_3$  und  $R_3'$  Wasserstoff und  $R_4$  und  $R_4'$  tert.-Nonylthiomethyl bedeuten.

9. Zusammensetzungen enthaltend eine Verbindung der Formeln I oder II gemäß Anspruch 1 oder Mischungen davon in Kombination mit einem Grundöl mit schmierender Viskosität oder Kraftstoffen.

10. Konzentrate enthaltend ein oleophiles Lösungsmittel und mindestens eine Verbindung der Formel I oder II gemäß Anspruch 1 oder Mischungen davon sowie gegebenenfalls weitere Additive.

11. Verfahren zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Schmierstoffen oder Schmierfetten oder Kraftstoffen, gekennzeichnet durch die Zugabe mindestens einer Verbindung der Formel I oder II oder Mischungen davon gemäß Anspruch 1.

12. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Additive in Schmierstoffen, Hydraulik- oder Metallbearbeitungsflüssigkeiten sowie Kraftstoffen.